OXIDATION-RESISTANT FE-CR-AL ALLOY

Publication number: JP62278248 (A)

Publication date:

1987-12-03

Inventor(s):

Ì٠

SAKAMOTO DAIJI

Applicant(s):

HITACHI METALS LTD

Classification:

- international:

C22C38/00; C22C38/18; C22C38/28; C22C38/00; C22C38/18; C22C38/28; (IPC1-7): C22C38/00; C22C38/18; C22C38/28

Also published as:

JP7006038 (B)

- European:

Application number: JP19870020030 19870130 Priority number(s): JP19860019221 19860131

Abstract of JP 62278248 (A)

PURPOSE:To obtain an oxidation-resistant Fe-Cr-Al alloy combining superior hot workability with excellent adhesive strength of oxide film, by specifying a composition consisting of Cr, Al, Y, Mg, and Fe. CONSTITUTION:The oxidation-resistant Fe-Cr-Al alloy has a composition consisting of, by weight, 10-26% Cr, 1-6% Al, 0.006-0.08% Y, 0.0005-0.03% Mg, and the balance Fe with inevitable impurities, further containing, if necessary, <=0.80%, in total, of one or more kinds among 0.03-0.40% Ti, 0.10-0.80% Zr, and 0.10-0.80% Nb, and further containing, if necessary, 0.006-0.08%, in total, of Hf and/or REM (except Y). In the above alloy, hot workability and adhesive strength of oxide film are simultaneously improved by adding Y, Mg, etc., to the Fe-Cr-Al alloy used for heating wires, etc.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

① 特許出願公開

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭62-278248

@Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和62年(1987)12月3日

C 22 C 38/18 38/00 38/28

302

Z - 7147 - 4K

審査請求 未請求 発明の数 3 (全4頁)

49発明の名称

耐酸化性Fe-Cr-Al系合金

到特 願 昭62-20030

@出 願 昭62(1987)1月30日

優先権主張

砂昭61(1986)1月31日⑬日本(JP)⑪特願 昭61-19221

70発 明 者

坂 本 大 司

安来市安来町2107番地の2 日立金属株式会社安来工場内

の出 顋 人 日立金属株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

明知書

発明の名称

耐酸化性 Fe-Cr-Al系合金

特許請求の範囲

- 1 重量%にてCr 10~26%、A1 1~6%、Y 0.006
 ~0.08%およびMg 0.0005~0.03%、残部Feおよび
 不可避的不純物からなることを特徴とする耐酸化 性Fe-Cr-A1系合金。
- 2 重量%にてCr 10~26%、A1 1~6%、Y 0.006 ~0.08%およびMg 0.0005~0.03%を含有し、さらに、 Ti 0.03~0.40%、Zr 0.10~0.80%およびNb 0.10 ~0.80%のうちより選ばれた1種または2種以上を 総量で0.80%以下含有し、残部Feおよび不可避的 不純物からなることを特徴とする耐酸化性Fe-Cr-A1系合金。
- 3 重量%にてCr 10-26%、A1 1-6%、Y 0.006-0.08%およびMg 0.0005-0.03%を含有し、さらに、Ti 0.03-0.40%、Zr 0.10-0.80%およびNb 0.10-0.80%の1種または2種以上を総量で0.80%以下、並びにHfおよびREM(ただしYを除く)の1種

または2種を総量で0.006-0.08%含有し、残部Fe および不可避的不純物からなることを特徴とする 耐酸化性Fe-Cr-Al系合金。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、加熱炉の発熱体やその他一般の電熱 線等に使用される Fe-Cr-Al系合金の改良に関 するものである。

〔従来の技術〕

Fe-Cr-A1系合金は固有抵抗が大きく、かつ、 大気中で高温酸化された場合、合金表面に化学的 に安定で絶縁性の高いアルミナ酸化膜が形成され、 耐酸化性が優れているため加熱炉のヒーターエレ メントや炉内部品あるいは家電製品の電熱線等に 広く用いられており、また最近では高温排気ガス・ 浄化装置用の構造材料としても利用されている。

この合金の表面に生成するアルミナ酸化酸は酸 自体は緑密で優れた保護性を有しているものの、 下地合金に対する密着性が悪いため、剥離脱落し 易く、保護皮膜としての働きを十分に果すことが できなかった。そのため従来より、このアルミナ酸化膜の密着性を向上させるため、合金組成あるいは酸化処理方法等の面から種々の検討がなされてきた。なかでもYを0.1~3%含有せしめたFe‐ Cr-A1系合金(特公昭38-1431号公報)は非常に良好な酸化膜密着性を有し、耐酸化寿命も大幅に向上した。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、この合金は Y を多量に含有する ため、 熱間加工性が悪いという合金製造上の大き な欠点を有していた。

一方 Fe- Cr- A1系合金の異常酸化を防止する 技術として特開昭50-28409号、特開昭50-28447号 が開示され、両公報には Fe- Cr- A1系合金にTi、 Nb、 Zr、 Ce、 La、 Yを添加することが述べら れている。また一方、 Fe- Cr- A1系合金の加工 性、溶接性を改良する目的で該合金にTi、 Nb、 Zr、 Ce、 Laを添加する技術が特開昭49-115927 号に開示されている。

しかしこれ等の技術は、該合金の酸化膜密着性

有する耐酸化性 Fe-Cr-Al系合金である。 (作用)

本発明は、基本的には電熱線用材にかかわるものであり、固有抵抗値が高く、しかも高温での耐酸化性が良いことが必要であり、Crは10~26%、A1は1~6%の範囲にあることが望ましく、またSi、Mnをはじめとして不可避的に混入する不純物を含有することを許容する。

Yは合金基地に対する酸化膜の密着性を向上させる合金元素であるが、0.006%未満ではその効果が不十分であり、逆に0.08%を越えると合金の熱間加工性を害するようになる。したがってY含有量は0.006~0.08%に限定した。

M g は本発明において最も重要な元素の一つである。本発明においてM g は、合金の結晶粒を被細化し、加工性を改善すると同時に合金基地に対する酸化膜の密着性をも向上させる元素であり、数量の Y と複合で含有せしめることにより、本合金の酸化膜密着性と加工性とを同時に改善する効果がより大となるが、少なすぎると添加の効果が

を改良し、かつ熱間加工性をも兼ね備えるためには、いまだ満足できるものではなかった。本発明者は、上記の要求を満たすため種々実験を重ねた結果、該合金にMgを添加し、さらにTi、Zr、Nb、Hf、REM(Yを除く)をMgとともに添加することにより大きな効果があることを見出したのである。

本発明の目的は、前述のようなFe-Cr-A1系合金の欠点を改善し、良好な熱間加工性と良好な酸化膜密着性とを兼ね備えた耐酸化性合金を提供することである。

[問題点を解決するための手段]

本発明は重量%にてCr 10-26%、A1 1-6%、Y 0.006-0.08% およびMg 0.0005-0.03%、残部Fe および不可避的不純物からなることを特徴とする耐酸化性Fe-Cr-A1系合金、該合金にTi 0.03-0.40%、Zr 0.10-0.80% およびNb 0.10-0.80%のうちより週ばれた1種または2種以上を同時に総量で0.80%以下含有するもの、さらにHfおよびREM(ただしYを除く)を総量で0.006-0.08%含

少なく、多すぎるとアルミナ酸化膜の耐熱性を劣 化させるため、0.0005~0.03%に限定した。

Ti、 2rおよびNbは該合金に対し、3 者同じ
効果を与えるもので、Mgと同様に合金の結晶粒
を微細化し、合金の加工性を改善すると同時に合金基地に対する酸化膜の密着性をも向上させる元素であり、Mgと複合添加することにより、その効果が増大されるが、少なすぎるとその効果がほとんどなく、多すぎると酸化増量を増大させ、アルミナ酸化被膜の耐熱性を劣化させるため、それぞれTi 0.03-0.40%、Zr 0.10-0.80%、Nb 0.10-0.80%に限定し、さらに総量で0.80%以下に限定した。

H1. およびREM(Yを除く)は、両者ともYと同様に合金基地に対する酸化膜の密着性を向上させて耐酸化性を向上させる。0.006%未満ではその効果が少なく、0.008%を越えると無関加工性を客するようになるので総量で0.006~0.08%に限定した。

(実施例)

次に本発明を実施例により説明する。

第1 表に示す1 8 種類の組成の合金を用いて無間加工性、酸化膜密着性、耐酸化性の評価を行なった。

熱間加工性は、70 mm 角の鋼塊を1100~1200℃の 温度で10 mm 厚さの板材に熱間鍛造した時のコバ部 の割れ発生状況で判定した。

第 1 表

(vt%)

試料番号	С	Si	Mn	Cr	Al	Y	Мg	Ti	Zr	NЬ	Hf,REM	備 考
1	0.04	0.4	0.4	22.5	4.7	0.02	0.0012	-		_		本発明合金
2	0.05	0.5	0.6	14.0	4.2	0.03	0.0195	-	-			"
3	0.04	0.4	0.4	22.0	5.0	0.02	0.0061	0.06	_	-	-	
4	0.04	0.3	0.5	16.9	4.9	0.04	0.0090	0.30	-	_		
5	0.05	0.4	0.7	23.4	4.0	0.03	0.0123	_	0.19			"
6	0.05	0.5	0.4	18.7	3.6	0.05	0.0104	-	0.67	· -	· -	,
.7	0.04	0.4	0.5	23.4	4.0	0.02	0.0141	-	-	0.22		
8	0.05	0.3	0.5	23.1	4.0	0.03	0.0087	-		0.60	-	"
9	0.04	0.5	0.7	21.1	5.2	0.07	0.0052	0.14	0.16	_	-	,
10	0.03	0.3	0.6	20.9	4.1	0.04	0.0120	0.35	0.28	_		. "
11	0.05	0.5	0.5	23.1	4.7	0.04	0.0097	0.23	0.20	0.09		
1 2	0.04	0.3	0.4	21.2	3.9	0.03	0.0075	0.21	0.15	0.15		,,
1 3	0.05	0.2	0.6	22.5	4.1	0.03	0.0120	0.20	0.17		Hf 0.03	
14	0.04	0.5	0.3	22.6	4.5	0.03	0.0115	0.18	0.22		REM 0.0	
15	0.04	0.4	0.4	21.5	4.1	_				-		従来合金
16	0.04	0.5	0.2	25.6	3.5	1.14		_	-	<u> </u>		#
17	0.04	0.5	0.4	24.8	3.4	0.06			<u> -</u> _			比較用合金
18	0.05	0.5	0.6	23.0	5.0	0.04	0.0248	0.62	0.54			,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,

酸化膜密着性は、熱間圧延と冷間引抜とにより 仕上げた直径1mmの線材を1250℃×30minの条件で 酸化処理した後、直径5mmの丸梯に巻き付けた時 の酸化膜の剥離状況で判定した。また耐酸化性に ついては、1250℃×30minの酸化処理を施した試 料に1000℃×5minの加熱を500回線り返した後、 その酸化膜の膜厚を測定することにより判定した。

相果を第2表に示すが、本表によればYを含有しない従来合金(試料番号15)は酸化膜の密着性が悪く、また、Yを1.14%含有する従来合金(試料番号16)は酸化膜密着性は良好であるが、熱間加工性が悪いという大きな欠点を有しているのに対し、微量のYとMgを添加し、Ti、ZrあるいはNbを単独または複合で含有せしめ、さらにHfおよびREMを含有せしめた本発明合金(試料番号1~14)は良好なる酸化膜密着性と熱間加工性とを数ね備えた合金となっていることがわかる。

Yを微量含有しただけの比較合金(試料番号 17)は、熱間加工性、酸化膜密着性ともそれほど優れてはいない。

返し加熱後の酸化膜の厚さが約5μmにも達するようになる。 Zr、 NbおよびMgについても同様のことが確認されている。

Hf、REMをそれぞれ規定範囲含有する試料 番号13、14は耐酸化性がよいことがわかる。 〔発明の効果〕

以上説明したように本発明は、Fe-Cr-A1系合金に微量のYとMgを添加し、さらにTi、ZrあるいはNbを単独または複合で含有せしめ、またHfおよびYを除くREMを含有せしめることにより、熱間加工性と酸化膜密着性とを同時に改善した耐酸化性合金であり、加熱炉のヒーターエレメントや家電製品の電熱線等に適する合金として工業上極めて有用なものである。

出願人 日立金属株式会社



.第 2 表

試料	注1)	(注2)	繰り返し加熱	
P-41-1	熱間加工性	酸化膜密着性		留考
番号	WHO WITH	BET CHECK AND LE	膜厚(μ)	W 45
1	0	Δ	2.5	本発明合金
2	0	Ö	3.0	"
3	0	0	2.4	#
4	0	0	3.1	"
5	0	0	2.5	"
6	0	0	3.0	# .
7	0	0	2.6	"
8	0	0	2.9	п
9	Δ	0	2.2	n
10	0	0	3.3	n
11	0	0	2.7	π
12	0	0	3.0	"
13	0	0	2.1	п
14	0	0	2.1	ħ.
15	0	×	2.6	従来合金
16	X	0	1.5	
17	Δ	Δ	1.9	比較用合金
18	0	0	4.8	. "

注1) 熱間加工性

O: 割れ発生せず

△:部分的に微小割れ発生

×:大割れ発生

注2) 酸化膜密着性

〇:全く剥離なし

Δ:部分的に微小の剥離発生 ×:25%以上の面積の剥離発生

またTi含有量が特許請求の範囲の高い側にはずれ0.62%と高くなった場合(試料番号18)、合金の耐酸化性に悪影響を及ぼすようになり、繰り